

文章编号: 1000-7032(2010)04-0538-05

水溶性 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}$ 纳米粒子的 制备及其上转换发光性质

陈 欢¹, 揣晓红¹, 王丽丽^{1,2}, 翟雪松¹, 姜 涛¹, 赵 丹^{1*}, 秦伟平^{1*}

(1. 吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012;

2. 长春工业大学 物理研究室, 吉林 长春 130012)

摘要: 利用溶剂热法合成了 $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb} \ 0.5\% \text{Tm}$ 上转换发光纳米粒子 (UCNPs), 用扫描电子显微镜、X射线衍射分析、发光光谱测量等手段对水溶性纳米颗粒进行了形貌和发光性质表征。结果表明, UCNPs 是纯立方相的 NaYF_4 , 尺寸均匀分布在 30 nm 左右。在 980 nm 红外光的激发下, UCNPs 能够发出肉眼可见的明亮的蓝紫色光。发射光谱中最强发射峰在 479 nm, 来源于 Tm^{3+} 离子的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 发射, 并且给出了 UCNPs 的上转换发光机制。利用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 作为表面活性剂所制备的上转换发光纳米颗粒具有良好的水溶性, 尺寸较小, 在生物荧光标记领域具有潜在的应用价值。

关 键 词: NaYF_4 ; 水溶性; 纳米粒子; 稀土; 上转换发光

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250; 7855

文献标识码: A

1 引 言

多光子参与的上转换发光过程能够将低频率的激发光转换成高频率的发射光, 在能源、医疗、环保和通信等领域都有着重要的应用^[1-6]。近年来, 在生物分子识别、细胞和组织的荧光检测与标记以及疾病的诊断等领域, 稀土掺杂的上转换发光纳米材料作为生物荧光探针受到了广泛关注, 成为目前的研究热点^[7]。稀土掺杂的上转换发光纳米材料在红外光的激发下, 能够实现可见光发射。生物组织的光透过窗口处于红外波段, 这意味着红外激发光能够有效地穿透生物组织, 实现荧光探针体内发光。同时, 红外激发光并不会引起生物组织的自发荧光, 因此可以有效地减小非特异性荧光背景, 在很大程度上可以提高生物检测和成像的灵敏度。此外, 稀土掺杂的上转换发光纳米材料还具有发光灵敏度高, 光稳定性好, 化学性质稳定, 生物毒性低等优点。因此稀土掺杂的上转换发光纳米材料有望成为理想的具有巨大应用前景的生物荧光探针^[8,9]。 NaYF_4 是目前公认的上转换效率较高的基质材料, 通过掺杂铽

(Tm^{3+})、铕(Er^{3+}) 或者其他稀土离子作为激活剂, 镱(Yb^{3+}) 作敏化剂, 在 980 nm 红外光的激发下, 利用上转换发光过程可实现可见光发射。通过控制纳米材料的尺寸, 并利用各种表面修饰剂对纳米粒子的表面进行适当修饰, 增强其生物兼容性, 从而可以制备红外光激发的生物荧光探针, 进而实现生物细胞、组织的荧光检测与标记。尽管稀土离子掺杂的上转换发光纳米材料具有独特的光学性质, 然而这种纳米材料在生物领域的应用研究发展还处于初始阶段。与其他生物荧光探针材料相比, 仍然存在着上转换发光纳米粒子尺寸较大, 水溶性较差, 与生物细胞、组织不兼容, 可见光发光强度低等问题, 这些问题直接影响上转换发光材料在生物领域的实际应用。理想的上转换生物标记材料需要实现以下条件: 尺寸应小于 50 nm, 以便顺利地进入细胞组织中进行标记; 具有良好的水溶性和生物兼容性; 发光效率高, 在红外光激发下能发出明亮的上转换荧光^[10]。

为了获得理想的上转换纳米荧光探针材料, 我们以 PVP 作表面活性剂, 利用溶剂热法制备了 20% Yb 和 0.5% Tm 共掺的水溶性 NaYF_4 上转换

收稿日期: 2010-02-25; 修订日期: 2010-04-24

基金项目: 国家“863”计划(2009AA03Z309); 国家自然科学基金(10874058, 60908031) 资助项目

作者简介: 陈欢(1985-), 女, 吉林长春人, 主要从事稀土掺杂发光纳米材料的研究。

E-mail: forever1697@yahoo.com.cn, Tel: (0431) 85168241-8325

*: 通讯联系人; E-mail: dzhao@jlu.edu.cn, wpqin@jlu.edu.cn, Tel: (0431) 85168241-8325

发光纳米颗粒,并对其晶体结构、形貌及光谱性质进行了表征与分析。制备的纳米粒子为立方相的 NaYF₄,尺寸为 30 nm 左右。在纳米粒子的表面连接有 PVP 分子,因此纳米粒子可以分散在水中,形成透明澄清的溶液。此水溶液在 980 nm 半导体激光器的激发下,能够发出明亮的蓝紫色光。同时,因为 PVP 分子的修饰作用,在粒子表面连接了能与生物分子相结合的官能团,提高了上转换纳米粒子的生物兼容性。

2 实验

2.1 主要试剂与实验仪器

反应试剂:氧化镱(Yb₂O₃)、氧化钪(Tm₂O₃)、氧化钇(Y₂O₃),上海跃龙有色金属有限公司,纯度为 99.99%,氟化钠(NaF)、浓盐酸(HCl,37%水溶液)均为分析纯;聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙二醇、丙酮。所有的试剂都直接用于化学反应,未经进一步的提纯处理。

实验仪器:材料的结构利用 Model Rigaku RU-200b X 射线衍射谱仪,镍单色器滤波,用铜靶 K α 辐射($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)进行分析。利用日立场发射扫描电镜 S-4800 表征样品的形貌和尺寸。上转换纳米粒子的水溶液及发光照片利用尼康商品照相机拍摄。在 980 nm 半导体激光器(LD)激发下,用日立荧光光谱仪 F-4500 记录上转换发射谱。所有测试均在室温下进行。

2.2 样品制备

以 PVP 为表面活性剂,利用溶剂热的方法制备水溶性上转换发光纳米粒子。上转换纳米粒子以 NaYF₄ 为基质,掺杂 20% Yb³⁺,0.5% Tm³⁺。称取 0.5 g PVP,置于 100 mL 烧杯中,加入 8 mL 乙二醇,搅拌至完全溶解。分别把预先配制的 YCl₃,YbCl₃,TmCl₃ 乙二醇溶液(分别用 Y₂O₃,Yb₂O₃,Tm₂O₃ 和 HCl 反应得到,浓度分别为 0.5,0.25,0.05 mol/L)各取 1.59,0.8,0.1 mL,加入溶解完全的 PVP 乙二醇溶液中。称取 0.21 g NaF 加入 10 mL 乙二醇中,搅拌 1 h,再将 NaF 溶液逐滴加入 PVP 和 LnCl₃(Ln = Y, Yb, Tm) 混合溶液中,室温下磁力搅拌 30 min,放入反应釜中,反应温度为 150 °C,置于真空烘箱内反应 24 h。用丙酮沉淀、洗涤、离心,沉淀一部分反溶于去离子水,形成透明澄清溶液;一部分在 60 °C 下真空干燥成白色粉末。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌表征

图 1 是 NaYF₄:20% Yb,0.5% Tm 粉末样品的 X 射线衍射(XRD)图。对此数据进行分析,图中带*号的衍射峰位置与标准 JCPDS 卡片 6-342 中各个衍射峰位置完全吻合。数据结果表明,本实验中制备的水溶性样品是纯立方相的 NaYF₄。在图中用#号标记的位于 38.9° 的强衍射峰和位于 55.9° 的肩峰位置与 NaF 的标准 JCPDS 卡片 1-1184 中的两个衍射峰一致,说明样品中残留有一定量未反应的 NaF。

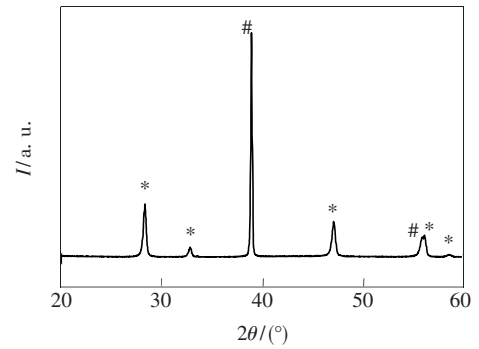


图 1 样品 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern of the sample

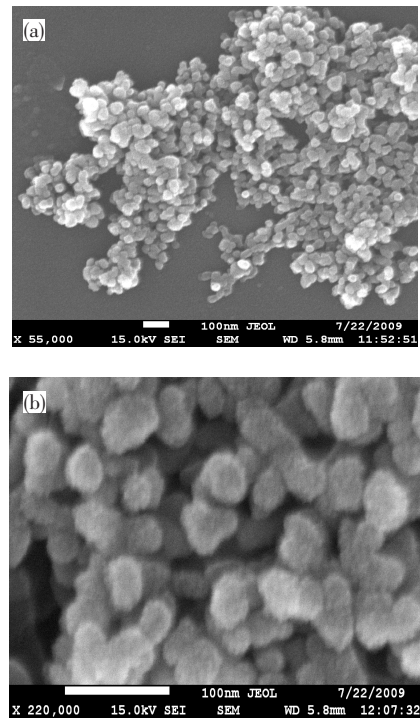


图 2 样品的扫描电镜图 (a) 55 000 倍; (b) 220 000 倍。
Fig. 2 Magnified SEM images of the sample (a) 55 000 times; (b) 220 000 times.

图 2 为样品不同放大倍数的扫描电镜照片。从图 2 中可以看出,UCNPs 多数呈球形,尺寸分布比较均匀。在未经过任何尺寸筛选步骤的情况下,获得样品的平均粒径约为 30 nm,尺寸符合纳米材料在生物领域应用的条件。

3.2 光谱表征

实验中制备的样品能够吸收红外光,通过上转换发光机制发射出紫外和可见光。图 3 为在 980 nm 半导体激光器的激发下,样品的上转换发射谱,红外光激发功率为 440 mW。在上转换发射光谱图中表现出三价铥离子的特征峰,其中,位于 ~291.6 nm 和 ~350 nm 上转换发射分别来源于 Tm^{3+} 的 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁;位于 ~362.6 nm 和 ~450.6 nm 分别来源于 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁;而位于 ~479 nm 和 ~648 nm 的发射分别来源于 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁。从光谱数据中可以看出,最强发射峰的中心波长位于 479 nm,为蓝光发射峰,所以用肉眼进行观察样品呈现偏蓝光发光。

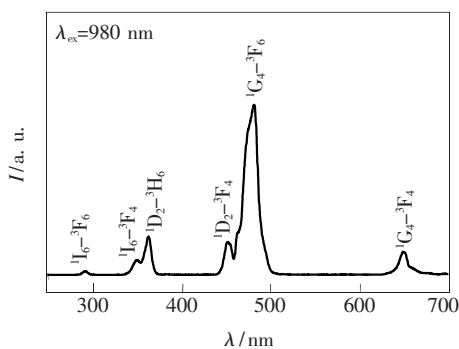


图 3 样品的上转换荧光光谱

Fig. 3 Upconversion emission spectrum of NaYF_4 : 20% Yb, 0.5% Tm

在 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺杂系统中,红外光泵浦的蓝紫色上转换发光机制已经研究得比较成熟,在图 4 所示的能量传递示意图中,我们给出了样品各个上转换发射峰的电子布居过程。在 980 nm 半导体红外激光泵浦下, Yb^{3+} 离子首先被激发,然后通过三步能量传递过程来布居 Tm^{3+} 蓝色上转换发光能级 $^1\text{G}_4$ 。第一步: $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}): $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (Tm^{3+}); 第二步: Tm^{3+} 处于 $^3\text{H}_5$ 能级上的电子快速无辐射弛豫到 $^3\text{F}_4$ 能级,然后吸收一光子布居到 $^3\text{F}_{2,3}$ 能级, $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}): $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$ (Tm^{3+}); 第三步: 处于 $^3\text{F}_{2,3}$ 能级上的电

子快速无辐射弛豫到 $^3\text{H}_4$ 能级,再吸收一光子能量布居到 $^1\text{G}_4$ 能级, $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}): $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ (Tm^{3+})。布居 $^1\text{D}_2$ 能级是通过能量传递 $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}): $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ (Tm^{3+}) 完成的,为四光子过程。布居 $^1\text{I}_6$ 能级是通过 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}): $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{P}_2$ (Tm^{3+}), $^3\text{P}_2$ 能级上的电子再无辐射弛豫到 $^1\text{I}_6$ 能级,这一能量传递过程为五光子过程^[11,12]。

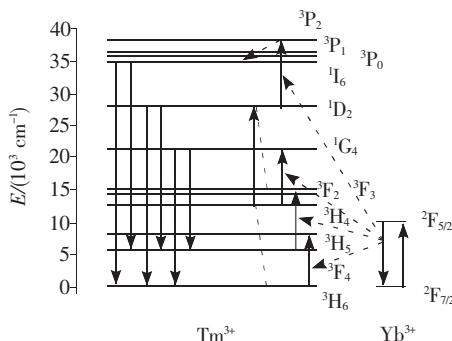


图 4 Yb^{3+} 离子和 Tm^{3+} 离子的能级跃迁图以及 NaYF_4 : 20% Yb, 0.5% Tm 纳米晶体上转换发光机制。

Fig. 4 Energy level diagrams of Yb^{3+} ions and upconversion emission mechanism in NaYF_4 : 20% Yb, 0.5% Tm nanocrystals.

3.3 水溶性

为了考察纳米粒子的水溶性,我们把离心的纳米粒子超声分散在水溶液中。图 5 为分散在水溶液中的立方相 NaYF_4 : 2% Yb, 0.5% Tm 纳米粒子(质量浓度为 2 mg/mL)的照片(a),从照片中可以看出,背景字清晰可见,溶液透明澄清,并能

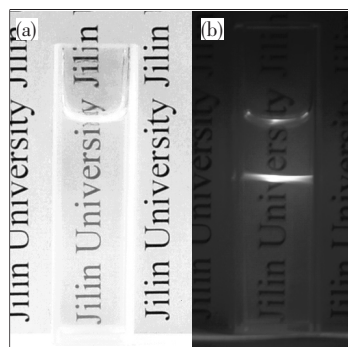


图 5 (a) NaYF_4 : 20% Yb, 0.5% Tm 纳米粒子分散在水溶液中的照片; (b) 在 980 nm 激发下, NaYF_4 : 20% Yb, 0.5% Tm 纳米粒子在水溶液中的发光照片。

Fig. 5 (a) Photograph of NaYF_4 : 20% Yb, 0.5% Tm nanoparticles dispersed in deionized water; (b) photograph of luminescence from NaYF_4 : 20% Yb, 0.5% Tm nanoparticles in water solution under the excitation of 980-nm diode laser.

够稳定保存2天以上。该溶液在980 nm红外光的激发下,发出肉眼可见的明亮的蓝紫色光(b)。纳米粒子良好的水溶性为其在生物荧光检测与标记领域的应用创造了条件。

在实验中我们利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为UCNPs的表面修饰剂。如图6所示,在反应过程中PVP分子能够与具有空轨道的稀土离子形成络合物,在纳米粒子的表面对其进行修饰,连接上大量的羰基官能团。这些羰基官能团能够与水分子形成分子间氢键,从而使UCNPs能够分散在

水溶液中,实现纳米粒子良好的水溶性。另外,由于UCNPs的尺寸在30 nm左右,比生物体内的细胞、红血球小得多,与大多数重要的生物分子(如多肽、蛋白质、核酸等)尺寸相当,因此可以利用这种纳米荧光探针进行生物细胞标记和生物分子检测。当纳米粒子探针与生物分子相结合或进入细胞内部,可以利用位于生物组织光透过窗口的红外光激发UCNPs,能够发射出蓝紫色光,从而实现生物标记。

4 结 论

用溶剂热法合成了20%Yb,0.5%Tm共掺的NaYF₄上转换发光纳米粒子,利用XRD,SEM等手段对其结构、形貌进行了表征。实验结果表明,此上转换发光材料为尺寸均匀分布在30 nm左右的纳米小球,XRD分析表明样品是纯立方相的NaYF₄。另外,重要的是,用PVP作表面活性剂,在纳米粒子表面接上羰基官能团,这些羰基官能团能够与水分子形成分子间氢键,从而使样品能够均匀分散在水和乙醇中,形成透明澄清的溶液。在980 nm红外光的激发下,能够发射出肉眼可见的明亮的蓝紫色荧光。从实验结果看,所制备的上转换发光纳米粒子在生物荧光标记和荧光检测领域有着潜在的应用前景。

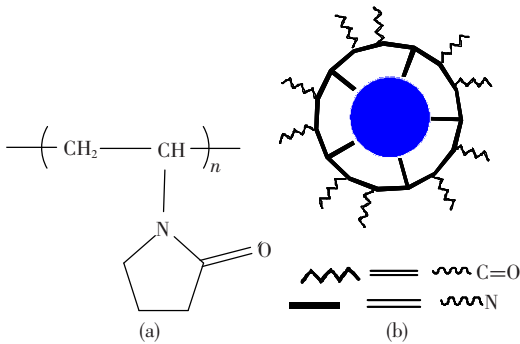


图6 (a) 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的分子结构式,(b) PVP修饰的NaYF₄:20%Yb,0.5%Tm纳米粒子表面示意图。

Fig. 6 (a) Molecular structure of polyvinylpyrrolidone (PVP), (b) Scheme of the surface of PVP-modified NaYF₄:20%Yb,0.5%Tm nanoparticles.

参 考 文 献:

- [1] Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, **104** (1): 139-173.
- [2] Huang L H, Liu X R, Xu W, *et al.* Infrared and visible luminescence properties of Er³⁺ and Yb³⁺ ions codoped Ca₃Al₂Ge₃O₁₂ glass under 978 nm diode laser excitation [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90** (11): 5550-5553.
- [3] Man S O, Pun E Y B, Chuang P S. Upconversion luminescence of Er³⁺ in alkali bismuth gallate glasses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77** (4): 483-485.
- [4] Dou Jingtao, Hou Yanbing. Upconversion luminescence of ZBLAN: Yb³⁺, Tm³⁺ co-excited by double-frequency with both 808 and 980 nm laser [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29** (1): 85-88 (in Chinese).
- [5] Huang Minwen, Meng Fanyi, Yuan Xinghai, *et al.* Research on upconversion spectra of NaY_{1-x-y}F₄: Yb_y³⁺, Tm_x³⁺ nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29** (1): 192-194 (in Chinese).
- [6] Liang Lifang, Zhuang Jianle, Wu Hao, *et al.* White up-conversion emission of hydrothermally synthesized hexagonal NaYF₄: Er³⁺/Tm³⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29** (6): 996-1002 (in Chinese).
- [7] Wang F, Dev K Chatterjee, Li Z Q, *et al.* Synthesis of polyethylenimine/NaYF₄ nanoparticles with upconversion fluorescence [J]. 2006, **17** (23): 5786-5791.
- [8] Shen J, Sun L D, Yan C H. Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications [J]. *Dalton Trans.*, 2008, (42): 5687-5697.
- [9] Wang L Y, Li Y D. Green upconversion nanocrystals for DNA detection [J]. *Chem. Commun.*, 2006, (24): 2557-2559.

- [10] Hu H , Xiong L Q , Zhou J , *et al.* Multimodal-Luminescence core-shell nanocomposites for targeted imaging of tumor cells [J]. *Chem. Eur. J.* , 2009 , **15**(14) : 3577-3584.
- [11] Qin G S. Rare earth ions doped violet and ultraviolet upconversion laser materials and laser manipulation of a bubble [D]. Changchun: Changchun Institute of Optics , Fine Mechanics and Physics , 2004 (in Chinese) .
- [12] Wang G F , Qin W P , Wang L L , *et al.* Intense ultraviolet upconversion luminescence from hexagonal NaYF₄: Yb³⁺ /Tm³⁺ microcrystals [J]. *Optics Express* , 2008 , **16**(16) : 11907-11914.

Synthesis and Optical Properties of Water Soluble Upconversion NaYF₄: Yb ,Tm Nanoparticles

CHEN Huan¹ , CHUAI Xiao-hong¹ , WANG Li-hi^{1,2} ,

ZHAI Xue-song¹ , JIANG Tao¹ , ZHAO Dan¹ , QIN Wei-ping¹

(1. State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics , College of Electronic Science & Engineering ,
Jilin University , Changchun 130012 , China;

2. School of Basic Sciences , Changchun University of Technology , Changchun 130012 , China)

Abstract: Water soluble NaYF₄: 20% Yb , 0.5% Tm upconversion nanoparticles(UCNPs) were prepared by a facile solvothermal approach using polyvinylpyrrolidone (PVP) as the surfactant. X-ray diffraction(XRD) analyses showed that the UCNPs were pure cubic phase NaYF₄ nanocrystals. The size and morphology of the UCNPs were characterized by a scanning electron microscopy(SEM) . The SEM images proved that almost all the UCNPs were nanospheres with the size of ~40 nm. The UCNPs could be well dispersed in water to form a clearly transparent solution which could be kept for at least two days and there was no obvious precipitation. Pumped with 980-nm diode laser , the solution presented bright naked eye-visible violet/blue upconversion luminescence and the upconversion mechanism of the UCNPs was also given in this paper. These results showed that the UCNPs had potential applications in biological field as luminescence labeling probes.

Key words: NaYF₄; water soluble; nanoparticle; rare earth; upconversion

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250; 7855

Document code: A